```
T S2/5/1
  2/5/1
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.
007452074
             **Image available**
WPI Acc No: 1988-086008/198813
XRAM Acc No: C88-038518
XRPX Acc No: N88-064937
 Picture display cell comprising transparent plates and electrode -
 covered by orientation layer formed by monomer and liquid crystal
 material
Patent Assignee: PHILIPS GLOEILAMPENFAB NV (PHIG )
Inventor: BROER D J
Number of Countries: 008 Number of Patents: 004
Patent Family:
Patent No
             Kind Date
                             Applicat No
                                            Kind
                                                   Date
                                                            Week
EP 261712
              A 19880330 EP 87201642
                                            A 19870831
                                                           198813
             Α
                  19880322 JP 87220529
JP 63064029
                                             Α
                                                 19870904
                                                           198817
             Α
US 4892392
                   19900109
                            US 88267694
                                             Α
                                                 19881102
                                                           199010
JP 96003586
             B2 19960117 JP 87220529
                                                 19870904
                                                          199607
Priority Applications (No Type Date): NL 862235 A 19860904
Cited Patents: 1.Jnl.Ref; DE 3027571; EP 137679; EP 184482
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg
                         Main IPC
                                     Filing Notes
EP 261712
             A E
   Designated States (Regional): CH DE FR GB LI NL
US 4892392
             Α
                     7
JP 96003586
             B2
                     7 G02F-001/1337 Based on patent JP 63064029
Abstract (Basic): EP 261712 A
        A picture display cell comprises two opposed transparent plates
    (1,2) which have on their facing sides a light transparent electrode
    (4,5) covered by an orientation layer (7). The ends of the plates (1,2)
    are sealed by a ring (3). A liq. crystal material (6) occupies the
    space between the plates (1,2) and the ring (3). The orientation layer
    (7) is formed from a monomer of low M.Wt. cpd. which is oriented in a
    field and then polymerised. Alternatively, a film of liquid crystalline
    monomer is provided as the orientation layer and is oriented and then
    polymerised.
        USE/ADVANTAGE - Orientation of the layer (7) as a low M.Wt. cpd. is
    more rapid than orientation of a polymer.
Title Terms: PICTURE; DISPLAY; CELL; COMPRISE; TRANSPARENT; PLATE;
  ELECTRODE; COVER; ORIENT; LAYER; FORMING; MONOMER; LIQUID; CRYSTAL;
 MATERIAL
Derwent Class: A18; A85; L03; P42; P81; U14
International Patent Class (Main): G02F-001/1337
International Patent Class (Additional): B05D-003/06; C08F-020/28;
  C08F-020/30; C08F-299/02; C09K-019/38; G02F-001/13
File Segment: CPI; EPI; EngPI
```

(19 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-64029

⑤Int Cl.⁴

證別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和63年(1988)3月22日

G 02 F 1/133

3 1 7

7370 - 2H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

③発明の名称 画像表示セルおよびこれに用いる単量体

②特 願 昭62-220529

②出 願 昭62(1987)9月4日

優先権主張 図1986年9月4日邸オランダ(NL) 図8602235

⑫発 明 者 デイルク・ヤン・ブロ オランダ国5621 ベーアー アインドーフェン フルーネ

・ル パウツウエツハ1

①出 願 人 エヌ・ベー・フィリツ オランダ国5621 ベーアー アインドーフェン フルーネ

プス・フルーイランペ バウツウエツハ1

ンフアブリケン

邳代 理 人 弁理士 杉村 暁秀

明 粗 香

1. 発明の名称 画像表示セルおよびこれに用い る単量体

2.特許請求の範囲

- 1. 対向面に光を透過する材料の電極を設けた 2個の対向して配置した基板としての光を透過するプレート、前記電極上の配向層、前記 プレートの端部間の封止リングおよび前記プレートと前記リングとの間の空間に配置した 液晶材料からなる画像表示セルにおいて、配向層を初めに場において配向し、次いで重する単量体または低分子化合物から形成したことを特徴とする画像表示セル。
- 2. 配向層を配向液晶 (メタ) アクリレート単 量体の重合により得られた重合体から形成し た特許請求の範囲第1項記載の画像表示セル。
- 3. 前記単量体は次の式 1, 2 または 3: 式 1

R 1 0 | 1 | CH 2 = C - C - O - A - B - R 2 式 2

式 3

(式中、-A- はフレキシブル スペーサーを示し、-B- はメソゲニック基を示し、R は水素原子またはメチル基を示し、およびR₂はアルキル基、芳香族基、シアノ基またはその組合せを示す)で表わされるアクリレート単量体とする特許請求の範囲第1または2項記載の画像表示セル。

7クリレート単量体を次の式4,5または
 6:

式 4

式 5

式 6

で表わされる単量体とした特許請求の範囲第 3項記載の画像表示セル。

- 5. 配向層を重合する1または2種以上の単量 体の混合物から形成した特許請求の範囲第1 ~4項のいずれか一つの項記載の画像表示セル。
- 6. 次の式2または3:

式 2

たは8項記載の方法。

10. 単量体は次の式2または3:

式.2

式 3

(式中、 R_1 は H または CH₂を示し、および - A-は + CH₂+ CH₂+ CH₂+ CD - および + Si (CH₃) $_2$ - O+ Cここに $_2$ = 1 $_2$ 15)、および + CH₂ - CH₂ - O+ Cここに $_3$ = 1 $_4$ 8)からなる群から選択したフレキシブル スペーサーを示す)で表わされるアクリレート単量体とする特許請求の範囲第7 $_4$ 9 項のいずれか一つの項記載の方法。

11. 単量体フィルムを設ける前に、基板上に結 合層を形成する特許請求の範囲第7~10項の 式 3

(式中、 R_1 は H または CH₃ を示し、および - A - は $(CH_2)_x$ 、 $(CH_2)_x$ 0 - および $+Si(CH_3)_z$ -0 $+\infty$ (ここに $x=1\sim15$)、および $(CH_2-CH_2-0)_{-y}$ (ここに $y=1\sim8$) からなる群から選択したフレキシブル スペーサーを示す)で表わされるアクリレート単量体。

- 7. 電極からなる画像表示セルの基板に配向層を形成する方法において、液晶単量体の被膜を設け、前記単量体を磁界または電界において与えられた角度で配向し、次いで重合することを特徴とする画像表示セルの基板に配向層を形成する方法。
- 8. 重合を化学線に露光して行う特許請求の範囲第7項記載の方法。
- 9. 単量体に光開始剤を単量体に対して10重量 %以下の量で添加する特許請求の範囲第7ま

いずれか一つの項記載の方法。

- 12. 光開始剤を基板の表面に結合し、単量体に 混合しない特許請求の範囲第9項記載の方法。
- 13. 基板に結合剤を設け、次いで光開始剤を設け、しかる後に単量体被膜を設け、および配向後単量体被膜の重合を紫外線の影響下で行う特許請求の範囲第12項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は対向面に光を透過する材料の電極を設けた2個の対向して配置した基板としての光を透過するプレート、前記電極上の配向層、前記プレートと前記リング、および前記プレートと前記リングとの間の空間に配置した液晶材料に関する。また、本発明は電極からなる画像表示といいのために基体上に配向層を形成する方法、および配向層を形成する材料に関する。

この種の画像表示セルは米国特許第4469409 号明細書に記載されており、画像表示セルにおいて配向層をガラス基板上に設け、配向層をシラン基

および有機重合体からなる芳香族環で変性したシラノール オリゴマーを有する均質混合物の被膜から形成している。上記米国特許明細書に記載されている撚りネマチック タイプ (twisted nematic type (TN-タイプ)) の画像表示セルは高温によく耐えることができ、かつイミド有機重合体とより改良された基板に対する結合を有する配配をからなる状に対する結合を有する配配を関める表板に対するに重合体層を設ける方法は上記米国特許明細書合体の溶液を設けれており、この溶液を紡糸技術により基板上に設けている。

ドイツ公告特許第2315541 号明細書には、配向層を基板上に滅圧での蒸着によって設けている。これらの蒸着技術により、SiOx 層を設け、この層上に多くの情報を蓄積している(H. A. van Speamgおよび R. G. Aartsen氏「j. Appl. Phys.」56 (2)、p.251 ~262 (1984 年7月15日)。この文献には形成する方法、測定および使用する装置

影響下で光透過性に妨害を生じやすくする欠点が ある。

本発明においては、画像表示セルの配向層につ いて更に研究をし、重合体層を基板上に設けるこ とができ、この重合体層を配向でき、かつ配向後、 固定できることを確かめた。重合体としては、特 に R. Simon および H. J. Coles氏「Mol. Cryst. Lig. Cryst. 」Vol. 102(レタース)、p.43~48) に記載されている特殊な材料を使用することがで きる。この方法では良い結果が得られるが、しか し配向層が電界または磁界において完全に配向す るまでに、使用する重合体により影響されるけれ ども、ある時間、例えば5分~1時間以上かかる 欠点がある。本発明においては、上述する画像表 示セルを構成する場合に、配向に要する時間を、 数秒のように著しく短くできることを確かめ、こ の本発明は配向層を最初に場(field)において 配向し、次いで重合する単量体または低分子化合 物から形成したことを特徴とする。このために、 本発明において、画像表示セルのための電極から

が記載されている。しかしながら、画像表示セルに上記SiOx 配向層を使用することは、これらのセルにおいてネマチック液晶材料の配向に対して立体角の制限範囲のみを利用する欠点を有している。

ドイツ公開特許第3020645 号明細書には重合体配向層を基板上に設ける画像表示セルが記載されており、この場合この重合体配向層自体が液晶である。電圧を切替える場合、液晶材料および重合体層は基板に対して直角にまたは平行に配向する。また、配向層は作動条件下で液晶相である。

特開昭52-146255 号公報には液晶材料を有する 画像表示セルが記載されており、この場合液晶材料の配向を磁石により配向する磁性粒子、例えば ァ-FezOz針状粒子を混合して生じさせ、しかる後 ガラス プレートの温度を上げ、高められた温度 で液体結合剤を固化している。この手段では、磁性粒子を固定し、このために、また液晶材料が固 定される。しかしながら、画像表示セルに針状 ァ-FezOz粒子を存在させることは、かかる粒子の

なる基板に配向層を形成する方法は液晶単量体の 被膜を設け、この単量体を磁界または電界で与え られた角度に配向し、次いで重合することを特徴 とする。

次いで、本発明を添付図面について説明する。 第1図において、1および2は基板として後述する光透過性の2個の対向して配置したプレートの対向側面に、例えばInzOnSnOzからする配位とからました電極4およりはる。好は電極4およりは最近できる配向ではないようにはないなが3とのではないないでではないないが3としていかが3としては使用される。

実際上、本発明においては、液晶単量体を基板に設け、液晶単量体を液晶相に配置した後、電界または磁界で配向し、および配向後、単量体を、

必要ならば、化学線(aceinic light)にさらして重合する。他の方法はでは、単量体をネマチックーイソトロピック転移(transition nematicisotripic)以上の温度まで加熱し、次いで場において単量体が再び液晶になる温度に冷却し、しかる後に重合を行うようにする。ネマチック基の光学軸の角度により影響するが、重合体層は順次に配置された液晶材料に傾斜配向(tilted orientation)を誘導する。

特に、本発明においては、配向層を得るために、 結晶性(メタ)アクリレート単量体の液体膜から 出発することができることを確かめた。この単量 体は溶解でき、次いで生成溶液を基板上に既知の 紡糸技術により薄膜状態で設けることができる。 液晶アクリレート単量体の適当なグループを次の 式1で示すことができる:式1

また、上記式1 においてR1はHまたはCH。を示し、およびR2はアルキル基、芳香族環、シアノ基またはその組合せを示す。上記アクリレート単量体の有用な例の単量体は次の式4で示すことができる:

式 4

また、次に示す式11の単量体を例示できる。

式11

本発明による画像表示セルの好適例において、 被晶メタ(アクリレート)単量体は次の式2 およ 上記式 1 において、-A- はフレキシブル スペーサー、例えば $(CH_z)_x$ 、 $(CH_z)_x$ 0-、 $fsi(CH_z)_z$ -0-x (ここに $x=1\sim15$) および $(CH_z-CH_z-O)_y$ (ここに $y=1\sim8$) を示し、および-B- は例えば次の式 7、8、9 または10で示すメソゲニック基 (mesogenic group) を示す:

式 7

式 8

式 9

式10

$$-\underbrace{0}_{0}\underbrace{0}_{0}\underbrace{0}_{0}\underbrace{0}_{0}\underbrace{0}_{0}\underbrace{0}_{0}\underbrace{0}_{0}$$

び3で示す単量体を例示できる。これらの式2および3の単量体は、重合の際に架橋構造を形成するジアクリレートである:

式 2

式 3

上記式2および3の単歴体は新規な物質である。 また、本発明はこれらの新規な物質に関する。式 2の単量体は次の反応式1で示す化学プロセスに より作ることができる:

反応式!

式3の単量体は次の反応式 [により作ることができる:

反応式 [

$$\begin{array}{c} R_1 O \\ \downarrow & \parallel \\ C+SOC1_2 \longrightarrow CH_2=C-C-O-A1k-O-O \\ \end{array}$$

式 5

式 6

単量体のメソゲニック基を電界または磁界において配向する場合には、単量体を温度の上昇により可能な液晶相に転移する必要がある。上記式4の場合、結晶からネマチックへの転移は89℃で生じ、ネマチックからイソトロピック状態への転移は単量体を加熱する際に98.5℃で生ずると共に、

二三の反応はケトン、エーテルまたは炭化水素のような不活性有機溶剤の存在で普通のように行うことができる。反応式 I の反応 A および B はラシネ (racine)、特にトリエチルアミンおよび1-ジメチルアミノ-ピリジンの混合物(10:1)の存在で行う。反応式 I の反応 C および E は反応式 I の反応 C および E は反応式 I において示した上記アミンの存在で行う。反応式 I および I において、 R₁ は上述すると同様の意味を有し、アルキレン基に存在している。

ジアクリレート単量体としては、次の式 5 および 6 で示す有用な単量体を例示できる:

冷却する際にイソトロピック状態からネマチック 状態への転移は98℃で生じ、ネマチックからスメ クチック状態への転移は78℃で生じ、およびスメ クチック状態から結晶状態への転移は49℃で生ず る。この事は、配向およびその場での(in situ) 重合は配向相の所望状態に影響されるが89~98℃ の温度で生する。

上記式5のアクリレート単量体の場合には、結晶からスメクチックへの加熱サイクルにおける転移は17℃で生じ、スメクチックからネマチックへの転移は93℃で生じ、およびネマチックからイソトロピックへの転移は193℃で生ずる。このために、上記式4の単量体についての配向は77~153℃の範囲の温度で生ずる。

上記式 6 の化合物は結晶からネマチックに129 でで転移し、ネマチックからイソトロピックに149 でで転移する。

単量体、特にメソゲニック基の配向を行う温度 は単量体の混合物の使用によって減少させること ができ、この場合配向を別々に生じさせるのみな

らず、比較的に低い温度、可能ならば周囲温度で 生じさせることができる。他の変形例として、重 合体を単量体に混合した混合物を使用でき、この 場合重合体は溶剤として使用する単量体以外の単 量体から形成することができる。

配向単量体の重合は化学線、特に UV·光に露光 して生じさせるのが好ましい。重合は、アクリレ ート単量体は少量、好ましくは10重量%の光開始 剤を添加することによって促進することができる。 重合は酸素を排除しながら行うのが好ましい。重 合の結果として、メソゲニック基の配向を固定し、 このために異方性を広い温度範囲内に維持するこ とができる。

使用する光開始剤は知られており、例えば「イ ルガキュアー (Irgacure) 651 ; (CIBA-Geigyの 登録商標)を示すことができる。

単量体の被膜は基板材料上に直接に設けること ができるが、しかし、初めにかかる基板材料にェー メタクリロキシプロピル トリメトキシシランま たはァーアミノプロピルシランからなる結合層を

設けることができる。好ましい他の例としては、 重合を単量体と混合しない光開始剤の存在で行う ことができ、しかも光開始剤を表面に結合し、単 量体の液晶特性を変化しないようにでき、この場 合非液晶光開始剤と混合し、更に重合を表面から 生じさせ、重合体鎖を表面に結合させる。この手 段において、重合体が表示セルの液晶材料6に随 意に溶解するのを防止することができる。

光開始剤は、表面に既知の方法により基板にェー アミノプロピルシラン層を最初に設けることによ って結合でき、しかる後に基板を光開始剤をTHF (テトラヒドロフラン) に溶解した溶液に浸漬す る。この目的のために、上記式9の光開始剤の5 %溶液を用いることができる。周囲温度において 反応はアーアミノプロピルシランと上記式9の化 合物とて生じ、このために基板にアミノ基および ベンゾフエノン基を含む材料の表面被膜を設ける ことがてき、かかるアミノ基はベンゾフエノン基 の光開始における促進作用を有している。

化学線を電子放射で行う場合には、開始剤を使 -

用する必要がない。単量体におけるメソゲニック 基の配向を比較的に高い温度で行う場合には、こ の比較的に高い温度において、むしろ重合の可能 性が生じ、このために配向は比較的に低い温度で 行い、次いで配向単量体基を重合により固定する (freeze) のが好ましい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の画像表示セルの断面図である。

4. 5…電極

1.2…対向して配置したプレート

3…リング

6 …ネマチック液晶(液晶材料)

7 … 配向腐

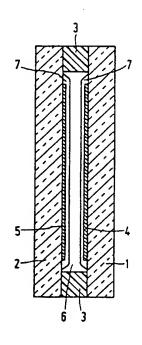


FIG 1